

GVC- Fachausschüsse  
“Hochtemperaturtechnik “  
und  
“Energieverfahrenstechnik “  
16. /18. Febr. 2004, Köln

Wolfgang Pluschkell

Energienutzung im Konverterprozeß  
zur Stahlerzeugung

Wolfgang Pluschkell

## Energienutzung im Konverterprozeß zur Stahlerzeugung

---

- I Konverterverfahren zur Stahlerzeugung im Überblick
- II Einsatzstoffe und Produkte
- III Prozessdynamik
- IV Stoff- und Energiebilanz; Einsatzstoffmodell
- V Vergleich Modellergebnisse mit Betriebsdaten
- VI Möglichkeiten zur Erhöhung des Schrottsatzes
- VII Energetische Aspekte der Schmelzreduktion
- VIII Technische Realität, gestern und heute

## Bild 1

Eingießen von Roheisen in den LD-Konverter zur Stahlerzeugung:

Faszination des großen, technisch beherrschten Feuers

- ⇒ Weltweit 2003 Produktion von 962 Mio t Rohstahl d. i. Kubus von  $\frac{1}{2}$  km Kantenlänge
- ⇒ 2003 in der BRD knapp 45 Mio t Rohstahl → Würfel mit 180 m Kantenlänge  
→ rd. 4,7 % der Welterzeugung
  - davon
  - 32 Mio t Konverterstahl, ~ 71 %
  - 13 Mio t Elektrostahl, ~ 29 %
- ⇒ Primärenergieverbrauch der Stahlbranche in der BRD
  - ~ 28 Mio t SKE (1 SKE = 29,3 MJ je 1 kg Kohle)
  - oder 18,4 GJ/t Rohstahl
  - 8 % des Gesamtenergieverbrauchs in der BRD
- ⇒ Energienutzung als aktuelles, zentrales Thema
- ⇒ CO<sub>2</sub> – Ablasshandel
  - 1,36 t CO<sub>2</sub>/ t Rohstahl (Elektroenergie primärenergetisch gerechnet)
  - das sind rd. 61 Mio t CO<sub>2</sub> jährlich

## I Konverterverfahren zur Stahlerzeugung im Überblick

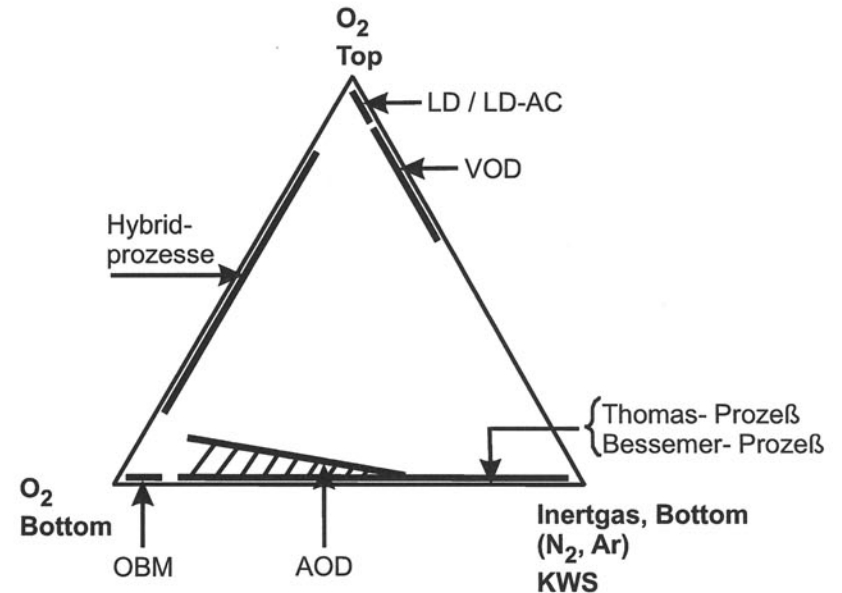
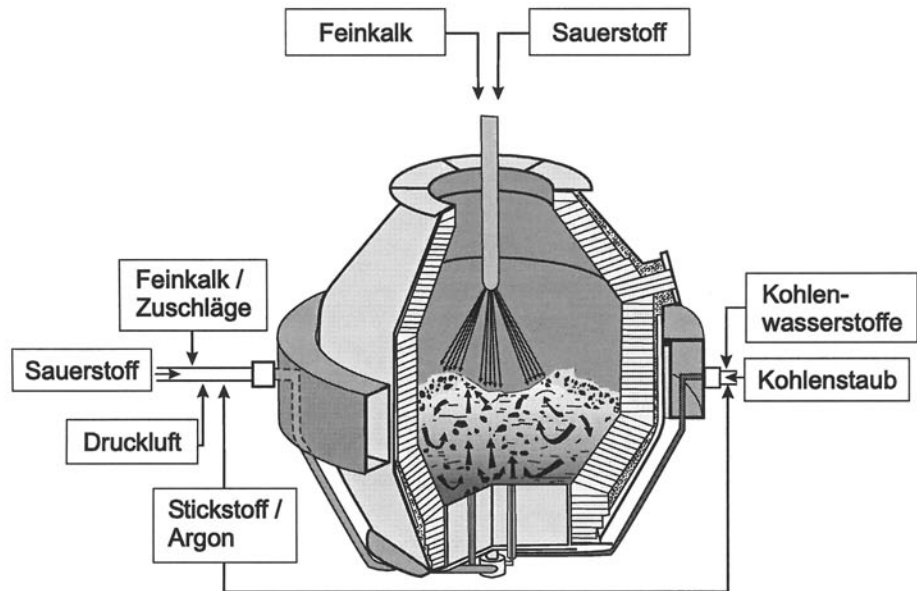
- Diskontinuierlicher, autothermer Chargenprozeß in einem Konvertergefäß
- Ab 1952 Ablösung des Thomas-Verfahrens; 1974 abgeschlossen

## Bild 2

- Prozeßvarianten
  - LD – Verfahren = Aufblasen von O<sub>2</sub>,  
Top – O<sub>2</sub>
  - OBM – Verfahren = Durchblasen von O<sub>2</sub>,  
Bottrom – O<sub>2</sub>
  - Zahlreiche Hybridprozesse (Japan)
  - N<sub>2</sub>/Ar/KWS durch den Boden als „Hilfsgase“







### Prozeß-Bezeichnungen

LD : Linz – Donawitz  
 BOP : Basic Oxygen Process  
 (auch: Q-BOP)  
 LD – AC : Linz – Donawitz / Arbed  
Centre National

OBM : Oxygen (Bottom) Blow  
Maxhütte  
 AOD : Argon Oxygen Decarburisation  
 VOD : Vacuum Oxygen  
Decarburisation

## Konverterverfahren zur Stahlerzeugung

- BRD:  
 9 Stahlwerke (2 x bei Thyssen) mit  
 22 installierten Konvertern,  
 16 in laufender Produktion  
 } nur LD (+AOD) - Prozeß  
 ⇒  $\frac{32}{16} \cong 2$  Mio t Rohstahl p.a. pro Konverter als Durchschnittswert

## II Einsetzstoffe und Produkte; Prozeßdynamik

Zusammenstellung in **Bild 3**; Daten für typischen Standardprozeß (siehe Abschnitt IV)

- Beschränkung der Ausführungen auf den LD-Prozeß
- Flüssiges Roheisen vom Hochofen  
 Temperatur & Analyse standardisiert für Modellrechnungen  
 → RE als Energieträger  
 → Oxidation von  
     C  
     Si   Energieüberschuß zum  
     Mn   Schrottschmelzen  
     P  
 → Teiloxidation von Fe  
     → → Fe-Oxide für das Diffusionsschmelzen des Kalkes  
     → → Energiereserve
- Schrott als Kühlmittel
- Branntkalk als Extraktionsmittel nach Diffusionsschmelzen mit Fe-Oxiden
- ❖ Rohstahl als Hauptprodukt  
 → Zielgrößen:   < 0,03 % C   standardisiert  
                   < 0,01 % P  
                   Abstichtemperatur als Energievorhalt;  
                   bestimmt durch Ausmaß der ausschließenden  
                   Schmelzenraffination und Legierung
- ❖ Schlacke als Sammler für Oxidationsprodukte  
 → Zielgröße: Kalksättigung, Kalküberschuß
- ❖ Abgas mit sehr hohem CO-Gehalt
- ❖ Staub rd. 15 kg/t Rohstahl

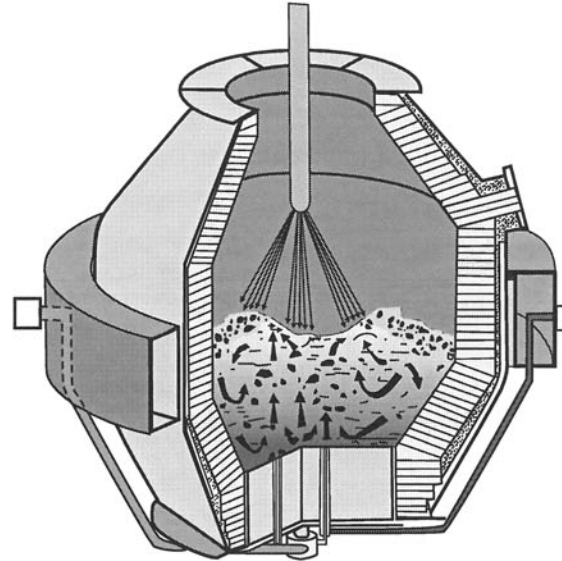
Wesentlich: Stofflich abgeschlossener Prozeß bis auf Abgas und Staub

Prozeßsteuerung:

Wechselseitige Abhängigkeit zwischen Abstichtemperatur und Einsatzverhältnis, d.i. Mengenverhältnis von Roheisen zu Schrott.

## Einsatzstoffe

- I Roheisen , fl., ~1350 °C  
4,5% C; 0,5% Si; 0,2% Mn;  
0,1% P; 0,02% S
- II Schrott, ~25 °C  
Menge und Zusammensetzung  
variabel
- III Stahlwerkskalk, gebrannt. ~25 °C  
 $m_{\text{CaO}} \cong 40 \text{ kg/t Rohstahl}$
- IV Sauerstoff , ~25 °C  
 $V_{\text{O}_2} \cong 50 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{t Rohstahl}$
- V Spülgas, ~25 °C  
 $V_{\text{Spg.}} \cong 0,5 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{t Rohstahl}$



## Produkte

- I Rohstahl , fl., ~1680 °C < T < 1780 °C  
0,03% C; < 0,01% Si; 0,05% Mn  
0,09% O; 0,01% P; 0,01% S

Zielgrößen : - Abstichtemperatur  
- %C ≤ 0,03%  
- %P ≤ 0,01%

- II Schlacke, fl., 1680 °C < T < 1780 °C  
54% CaO; 14% SiO<sub>2</sub>;  
8% MgO; 3% MnO;  
22% Fe-Oxide, variabel  
 $m_{\text{Sch}} \cong 70 \text{ kg/t Rohstahl}$   
Zielgröße : Kalksättigung  
(Kalküberschuß)

- III Abgas, 1300 °C < T < 1780 °C  
85-90% CO; Rest CO<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>, Ar  
 $V_{\text{Abg}} \cong 70 \text{ m}^3_{\text{STP}}/\text{t Rohstahl}$

- IV Staub , 1300 °C < T < 1780 °C  
 $m_{\text{Stb.}} \cong 15 \text{ kg/t Rohstahl}$

$\frac{m_{\text{RE}}}{m_{\text{Schrott}}} \Leftrightarrow$  Abstichtemperatur  
1680 °C < T < 1780 °C

## LD-Konverterprozeß zur Produktion von Rohstahl (Einsatzstoffe und Produkte)

### III Prozeßdynamik

#### Bild 4

- Prozeßsteuerung durch  $O_2$  – Angebotsstrom
- Subsonischer Impulz des  $O_2$  - Stroms verursacht einen Gasentwicklungsstrom durch die Entkohlungsreaktion von rd.  $3m^3 m^{-3}$  Stahlschmelze  $s^{-1}$ 
  - Emulsionsreaktor
  - Prozeß an der Flutungsgrenze des Reaktors
  - Hinweis: Überchargierung → zu kleines Reaktorleervolumen
- Hohe thermische Leistung von rd. 200 MW bei 250 t Abstichgewicht
- Kleine Verlustleistung im Vergleich (Verluste durch Strahlung, Leitung, Konvektion, Verdampfung)

### IV Stoff- und Energiebilanz; Einsatzstoffmodell

- Abstichtemperatur und entwickelte Oxidationsenergie bestimmen das Mengenverhältnis Roheisen/Schrott für jede einzelne Charge
  - Sehr empfindliche Größe
- Zu dessen Dimensionierung in jedem Stahlwerk

#### Einsatzstoffmodell

Mit Lernschleifen unter Einbeziehung der Prozeßergebnisse der Vorschmelzen.

Weshalb dann noch neues (akademisches) Modell der Stoff- und Energiebilanz??

- Update mit verifizierten thermodynamischen Daten
  - Heutige Schwachstellen:
    - Thermodynamik des P
    - Vermischungsenthalpien der Schlacken
- Sensitivitätsanalyse der Einflußgrößen hinsichtlich energetischem Umsatz
- Bewertung von Prozeßvarianten

### V Vergleich Modellergebnisse, Betriebsdaten (Validierung des Einsatzstoffmodells)

Wegen ausgeprägter Variabilität der Einsatzstoffe und der jeweiligen Zielgrößen kaum systematisierte Ergebnisse veröffentlicht.

Ausnahme: Arbeit der Krupp-Mannesmann-Hüttenwerke von 1995



## I Reaktor- Auslegung

150 ... 430 t Abstichgewicht

0,7 ... 0,8 m<sup>3</sup>t<sup>-1</sup> Reaktorvolumen

## II Durchsätze

$300 \dots 900 \text{ m}_{\text{STP}}^3 \text{ min}^{-1}$  } O<sub>2</sub> - Angebotsstrom  
 $N_{\text{Mach}} \cong 2$

~ 40 min Chargenfolgedauer

~ 18 min Prozeßdauer (Blasdauer)

~ 3,0 m<sup>3</sup>m<sub>Stahl</sub><sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> Gasentwicklungsstrom;

Prozeß an der Flutungsgrenze des Reaktors

## III Leistung

~ 0,80 MW / t<sub>Stahl</sub>      Energiestromdichte

~ 0,02 MW / t<sub>Stahl</sub>      Thermische Verlustleistung,  
d.i. ~ 2,5 % der Energiestromdichte

## IV Raum / Zeit-Ausbeute

~ 2,0 t<sub>Stahl</sub> m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>      Bezug: Chargenfolgedauer

~ 4,5 t<sub>Stahl</sub> m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>      Bezug: Prozeßdauer

## LD - Prozeßdynamik

## Bild 5

Hier:

- ❖ Angaben zum eingesetzten RE,  
Temperatur,  
C-Gehalt,  
Splittung nach Si-Gehalt
- ❖ Unsortierter/sortierter Schrott (Eigenschrott)

⇒ Die hier angegebene Temperatur liegt 40° C unter der Abstichtemperatur

Linearer Zusammenhang zwischen T und  $m_{RE}/m_{Schrott}$  postuliert.

Prüfung der eigenen Modellrechnungen an den Ergebnissen „sortierter“ Schrott und RE mit 0,5 % Si.

## Bild 6

Ergebnis:

- Bestätigung der Rechnungen als untere Begrenzungslinie
- Korrelation ist nicht linear.

Weitere Ergebnisse der Modellrechnungen

in **Bild 7**

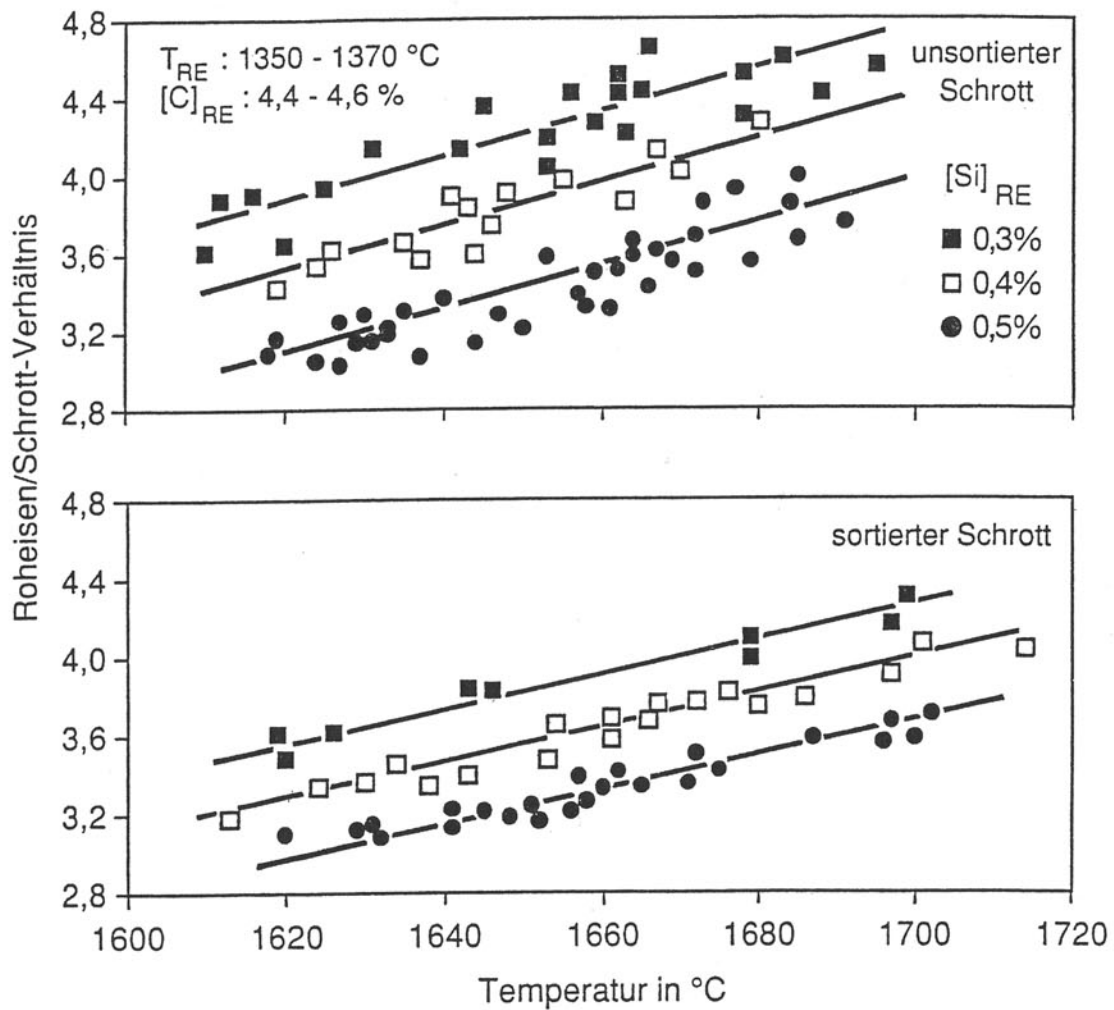
- Das aufgespannte Kennfeld zwischen Null und – 100 MJ/t Rohstahl Energiedefizit deckt Betriebsergebnisse weitgehend ab

### Energiedefizite

- ❖ Schrottqualität
  - Fremdstoffe
  - Zunder
  - Feuchte
  - Zn → Verdampfungsverluste
- ❖ Qualität des Branntkalkes
  - CO<sub>2</sub> – Reste
  - Feuchte

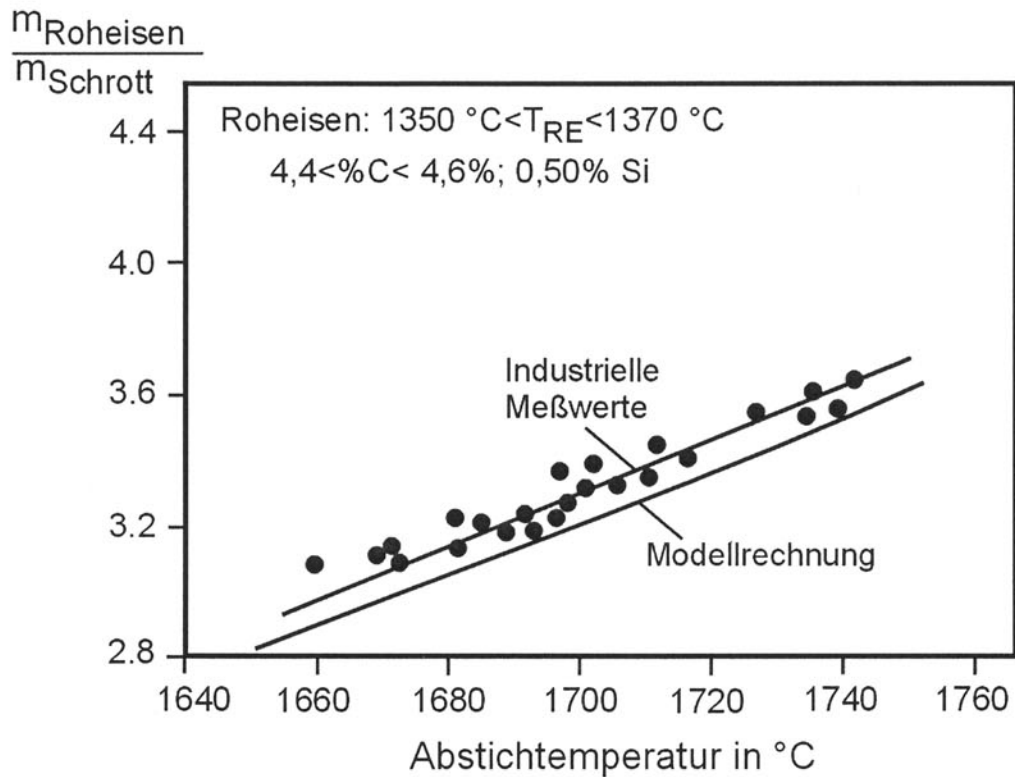
## Schlußfolgerungen

- ❖ Eingangs- und Qualitätskontrolle von Schrott und Kalk
- ❖ Schrott-Sortierung
- ❖ Bau von Schrott-Umschlagstationen



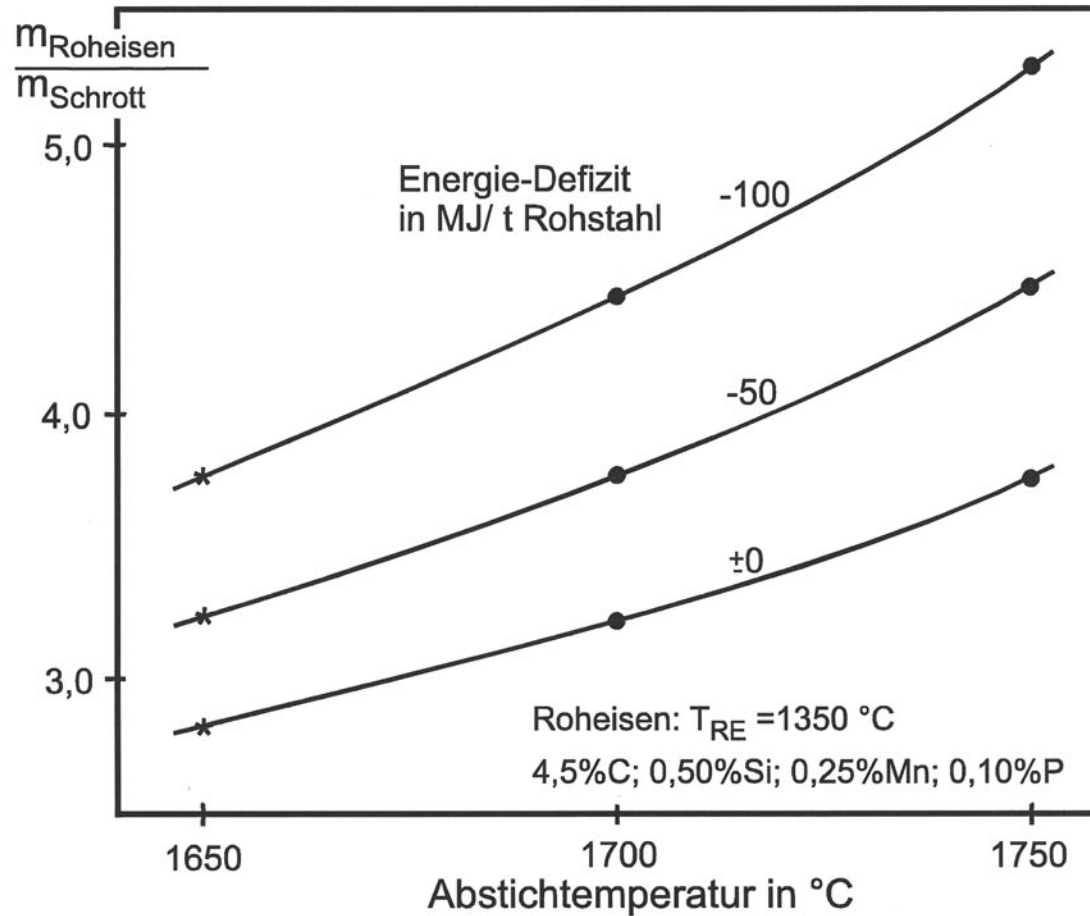
## Zusammenhang zwischen RE/Schrott-Verhältnis und Stahltemperatur bei der Sublanzenmessung

(Wiemer, H.-E; Pfeiffer, P.; Rieche, K.; Wünnenberg, K.:  
Stahl u. Eisen 115(1995) Nr.4, S.103/10)



### Roheisen/Schrott-Einsatzverhältnis als Funktion der Abstichtemperatur

(Wiemer, H.-E; Pfeiffer, P.; Rieche, K.; Wünnenberg, K.:  
 Stahl u. Eisen 115(1995) Nr.4, S.103/10)



Roheisen/Schrott- Einsatzverhältnis als Funktion  
 der Abstichtemperatur  
 (Parameter: Energie-Defizit je t Rohstahl)



- ❖ Extremkonsequenz: Nur noch Verarbeitung von Eigenschrott und Neuschrott; auch aus Gründen der Stoffqualität

## VI Möglichkeiten zur Erhöhung des Schrottsatzes

- Energetischer Vorteil von Schrott im Vergleich zum Roheisen:

- Reduktion des Fe-Oxids,  
Schmelzen des Eisens,  
Aufkohlung des Eisens → rd. 8,8 GJ/t
- Schrottschmelzen → rd. 1,5 GJ/t  
Verhältnis ~ 1 : 6

Der obige thermodynamische Aufwand steigt mit  $\eta_{el} \cong 50\%$  auf 3,0 GJ/t für das Schrottschmelzen → Verhältnis 1: 3; unter Berücksichtigung der Prozeßtechnik ist etwa 1 : 2 zu erwarten.

Limitierung für den Schrotteinsatz durch Spezifikation für die Stahlqualität gegeben; deshalb rd. 3,3 Mio t Schrott p. a. Ausführüberschuß.

- Maßnahmen
  - RE-Temperatur erhöhen; RE-Analyse anpassen (Erhöhung von % [C], % [Si])
    - ⇒ Kosten des Hochofenprozesses steigen an
    - ⇒ Erhöhter Kalksatz im Konverter, vermehrte Schlackenmenge
  - Kohle-Injektion in den Konverter
    - ⇒ Proportional steigende Prozeßdauer (Konverter bereits an der Flutungsgrenze)
    - ⇒ abnehmende Raum/Zeit-Ausbeuten
    - ⇒ Akkumulation von Schwefel in der Rohstahlschmelze
    - ⇒ Im Extrem: Übergang zum allothermen Prozeß und zum Gaserzeuger, z.B. Koppers-Totzek-Verfahren
  - Hohes Potential durch Schrottvorwärmung mit niedrig kalorischer Energie (Schwachgase, Wärmetauscher-Prinzip)
    - 400°C Vorwärmtemperatur → + 30 kg Schrott/ t Rohstahl
    - 800°C Vorwärmtemperatur → + 80 kg Schrott/ t Rohstahl
    - (Magn. Umwandlung des Fe als Ursache für überproportionalen Anstieg)
    - ⇒ Hohe Kosten durch neue Prozeßstufe
    - ⇒ Dioxin-Problem
    - ⇒ Hohe Kosten durch spezielle Filterung des Abgases
    - ⇒ Neuer Anlauf zur Nutzung dieses Potentials ist zu erwarten
  - Größte Energiereserve im Konverter-Abgas

⇒ Abgaszusammensetzung gleichgewichtsnah zum momentanen [C]-Gehalt der Schmelze,

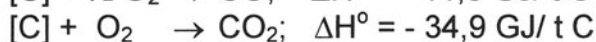
### Bild 8

Konverter als Gleichgewichtsreaktor in bezug auf die Entkohlungsreaktion, Gleichgewicht vom Gesamtdruck abhängig, bei 50 bar rd. 40 % CO<sub>2</sub> zu erwarten. (Überdruck-Metallurgie)

Aktuelle Durchschnittswerte:

- ~ 12 % CO<sub>2</sub> im LD-Abgas (Ursache: Rückvermischung des Blassauerstoffs).
- ~ 4 % CO<sub>2</sub> im OBM-Abgas (Folge: verminderter Schrottsatz, typisch: 310 kg/t Rohstahl bei LD, aber nur 270 kg/t Rohstahl bei OBM).

⇒ Energetik



Ziel: Nachverbrennung von CO zu CO<sub>2</sub> im Reaktor und Energieübertragung auf die Rohstahlschmelze.

⇒ Prozeßtechnische Probleme und deren Lösung

$2 CO + O_2 \rightarrow CO_2$  : Nachverbrennung im freien Gasraum mit Sekundärsauerstoff vorzugsweise mit Heißluft (NO<sub>x</sub>- Problem?)

Rückübertragung des Energiestroms auf die [C]-haltige Rohstahlschmelze bei weitgehender Unterdrückung der Rückreduktion



Trennung der Reaktionsräume, Nutzung unterschiedlich schneller Umsatzmechanismen,  
Kontrollierte Strömung im Reaktor.

⇒ Grundbegriffe:

Post combustion ratio

$$PCR = \left( \frac{\text{Vol.-% } CO_2}{\text{Vol.-% } CO + \text{Vol.-% } CO_2} \right) \cdot 100$$

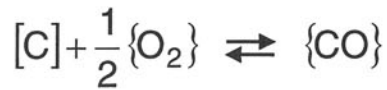
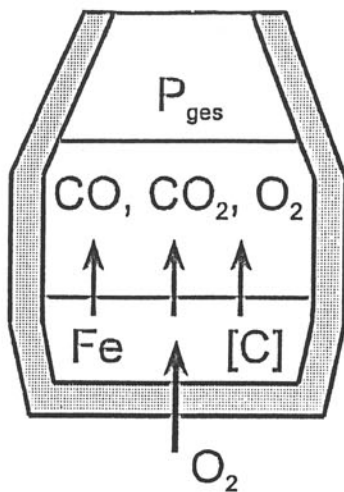
Heat transfer efficiency

$$HTE = \frac{\Delta H_{PC} - (H_G - H^*)}{\Delta H_{PC}} \cdot 100$$

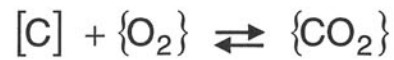
(Siehe Bild 9)

⇒ Erfahrungen im OBM-Prozeß

➤ Bodenblasender Konverter



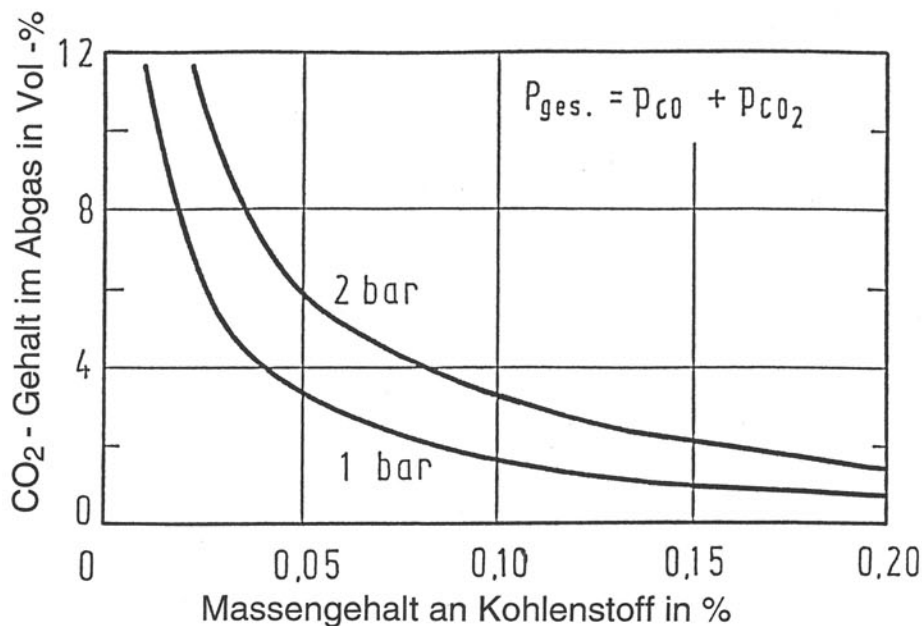
$$p_{CO} = K_1 \cdot a_C \cdot p_{O_2}^{1/2}$$



$$p_{CO_2} = K_2 \cdot a_C \cdot p_{O_2}$$

$$\text{Vol. - \% } CO_2 = K_3 \cdot \frac{(P_{ges} - p_{CO_2})^2}{a_C \cdot P_{ges}} \cdot 100$$

$$\text{mit } K_3 = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ bei } 1600^\circ C$$



Zusammensetzung des Konverterabgases in Abhängigkeit vom momentanen Kohlenstoffgehalt der Rohstahlschmelze  
(Gleichgewichte bei 1600 °C)

- Nachverbrennung von CO im freien Gasraum zu CO<sub>2</sub> mit Heißluft (oder Sekundärsauerstoff)
- Aus der Schmelze austretende CO-Blasen erzeugen einen Schauer von Eisentropfen mit geringer Verweildauer im Gasraum
- Überhitzung der [C] – haltigen Tropfen durch Strahlung
- Beim Rückfall der Tropfen in die Volumenschmelze Energiestromübertragung

## Bild 9

Hintergrund:

- Homogene Gasreaktion  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  im freien Gasraum kinetisch sehr schnell
- Schnelle Energieübertragung durch Strahlung
- Heterogene und endotherme Rückreduktion von CO<sub>2</sub> zu CO am Eisentropfen gesteuert von der Gasdiffusion in der Grenzschicht vergleichsweise langsam (auch: Stefanstrom), weitere Umsatzreduktion durch Verdünnung mit N<sub>2</sub> (Heißluft anstelle von reinem O<sub>2</sub>)

Ergebnisse von Pilotversuchen im 10 t OBM-Konverter:

PCR  $\cong$  65 %    60% Effizienz

HTC  $\cong$  90 %

Schrottsatz von 230 auf 420 kg/t Rohstahl ansteigend (Brotzmann, Günther).

⇒ Erfahrungen im LD-Prozeß

- Nachverbrennung der CO-Blasen in der hochstehenden Schlacke mit Sekundär-Sauerstoff
- Überhitzung der Schlacke
- Zirkulationsströmung der Schlacke überträgt den Energiestrom auf die Metallschmelze
- Sinnvoll nur unter dem Aspekt „Schmelzreduktion“
- DIOS-Gießprojekt (Direkt Iron Ore Smelting) finanziert von der Stahlindustrie Japans

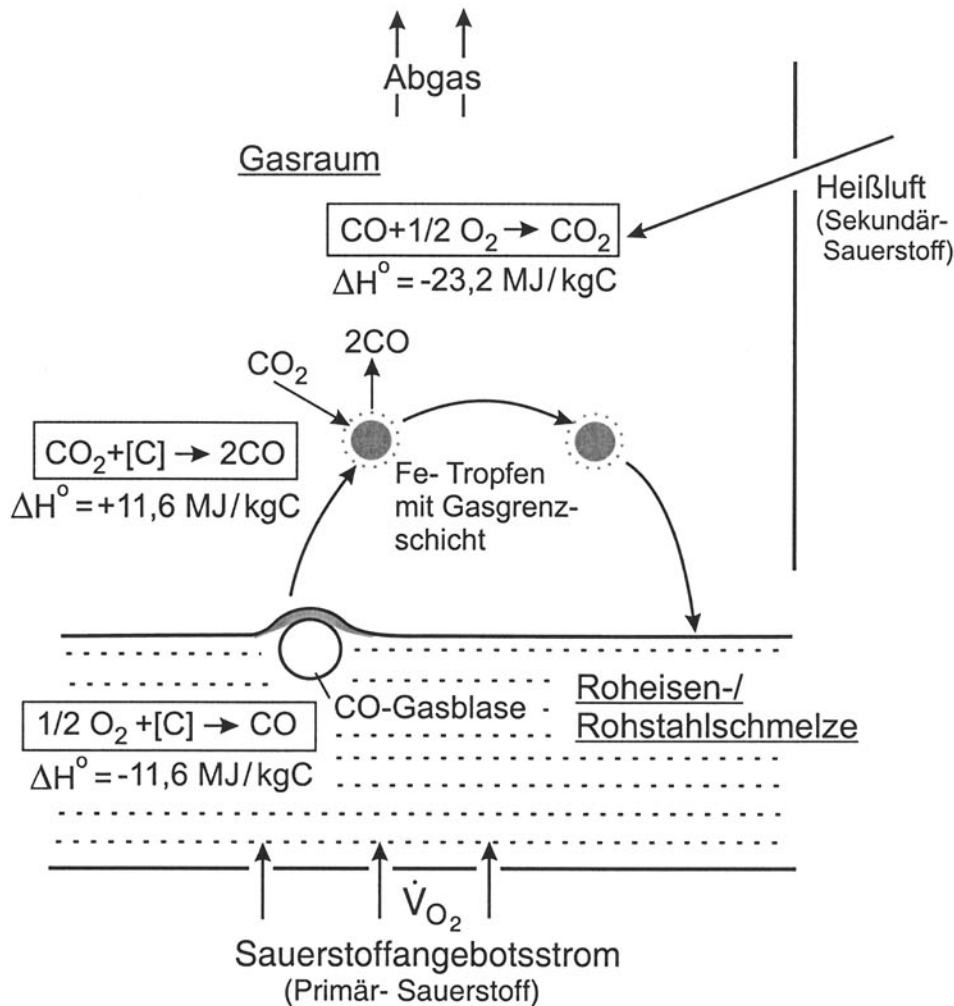
## Bild 10

### VII Energetische Aspekte der Schmelzreduktion

Hohes Energiepotential nach dem Konzept der Schmelzreduktion, thermodynamische Bilanzierung ohne Energieverluste.

Ein einziger Reaktor

- keine Sinteranlage
- keine Kokerei
- kein Hochofen



I Post Combustion ratio 
$$\text{PCR} = \left( \frac{\text{Vol. - \%CO}_2}{\text{Vol. - \%CO} + \text{Vol. - \%CO}_2} \right) \cdot 100$$

II Heat transfer efficiency 
$$\text{HTE} = \frac{\Delta H_{\text{PC}} - (H_{\text{G}} - H^*)}{\Delta H_{\text{PC}}} \cdot 100$$

$\Delta H_{\text{PC}}$  : Energie durch Nachverbrennung

$H_{\text{G}}$  : Enthalpie des Abgases

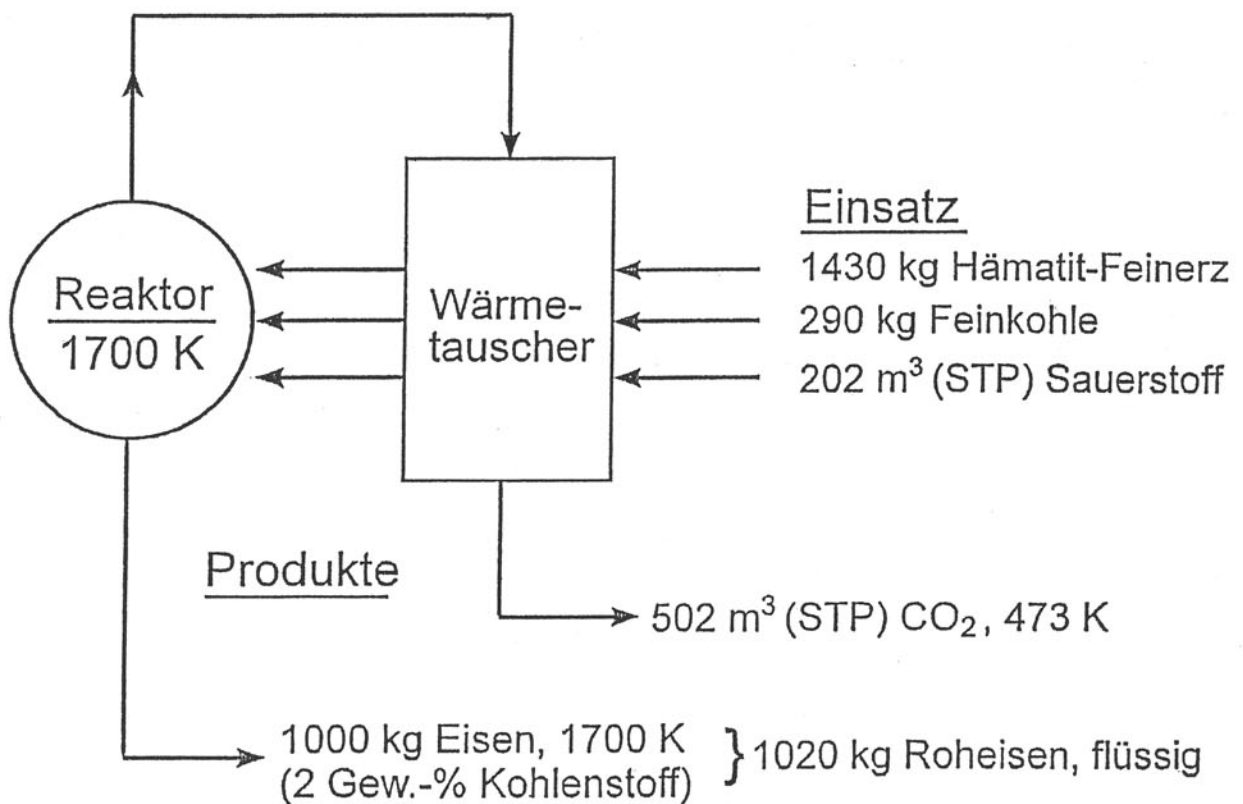
$H^*$  : Enthalpie des Abgases bei Temperatur der Metallschmelze

## Nachverbrennung im OBM- Konverterprozeß



### Prozeßabgas

502 m<sup>3</sup> (STP) CO<sub>2</sub>, 1700 K



---

1700 K stationäre Reaktortemperatur  
Einsatzstoffe in reinem Zustand bei Raumtemperatur  
Keine Energieverluste

---

### Verfahrenskonzept der Schmelzreduktion

Geringe spez. CO<sub>2</sub> – Emission.

## Bild 11

Pilotversuche im liegenden Konverter im 10 t- Maßstab:

Hismelt – Verfahren, finanziert von der australischen Stahlindustrie mit internationalen Partnern

Hauptprobleme:

- Abgestimmte Aussteuerung der Prozeßstufen
- 120 kg Staub/t Produkt d.i. das 8-fach gegenüber LD-Prozeß

## VII Technische Realität gestern und heute

Problem der Nachverbrennung und der Energiestromübertragung bereits 1950/1960 vollständig gelöst

## Bild 12

⇒ Rotor-Prozesse

- Nachverbrennung im freien Gasraum
- Aufheizen der Feuerfest-Zustellung
- Energieübertragung Feuerfest → Schmelze durch Tauchkontakt bei der Reaktor-Rotation

Scheitern der Prozesse:

- Sehr hoher Schrottsatz verursacht bei der Drehbewegung sehr starken Abtrag der Feuerfest-Zustellung
- Beim Oberhausen-Rotor Probleme beim Austrag der Schlacke
- Hoher Schrottsatz = mäßige Stahlqualität

⇒ ELBO heute als Schrotteinschmelzreaktor: sehr hohe Energiestromdichte im Lichtbogen

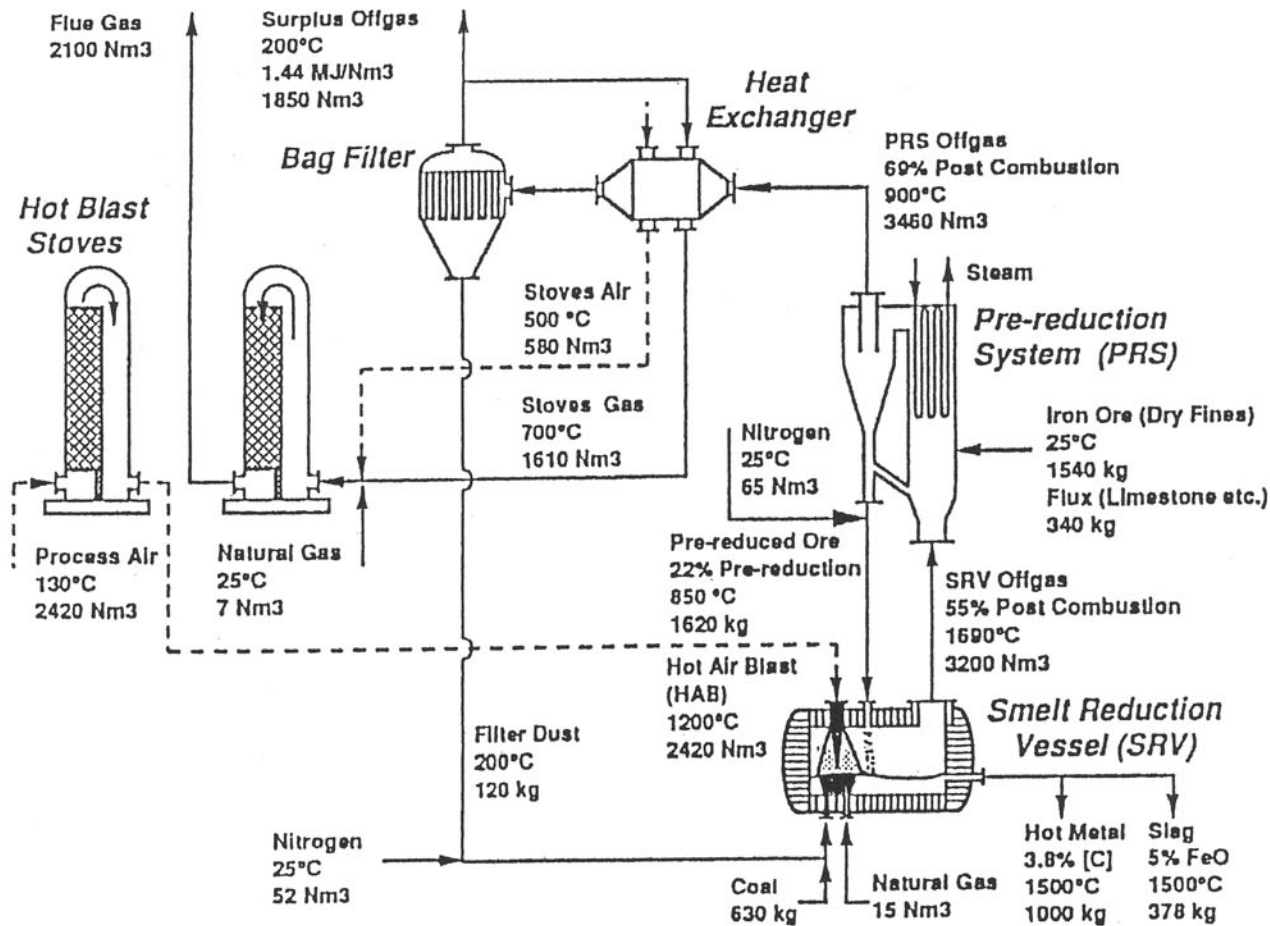
Heutige Realität unter den Überschriften

Machbarkeit

Beherrschbarkeit

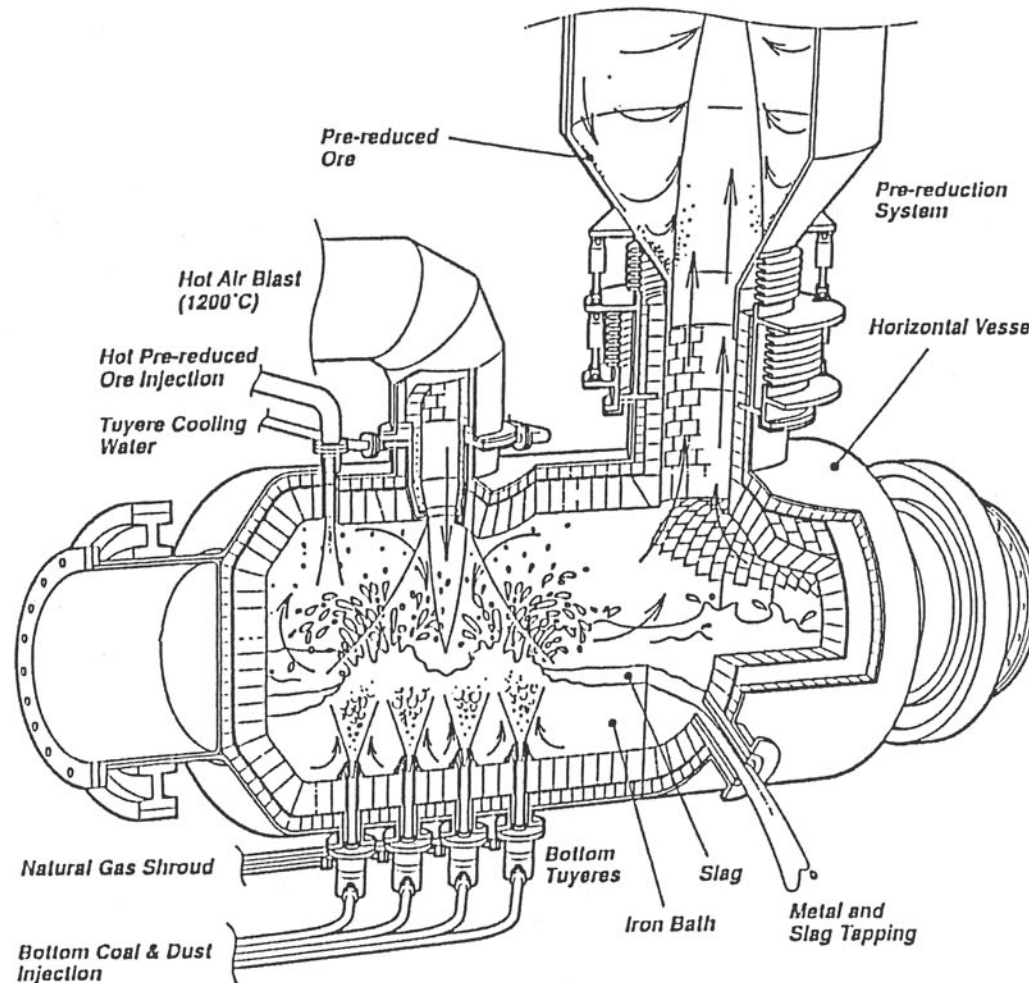
Produktionssicherheit

In allen Konverterstahlwerken Oxygen-Gas-Systeme (OG-System)



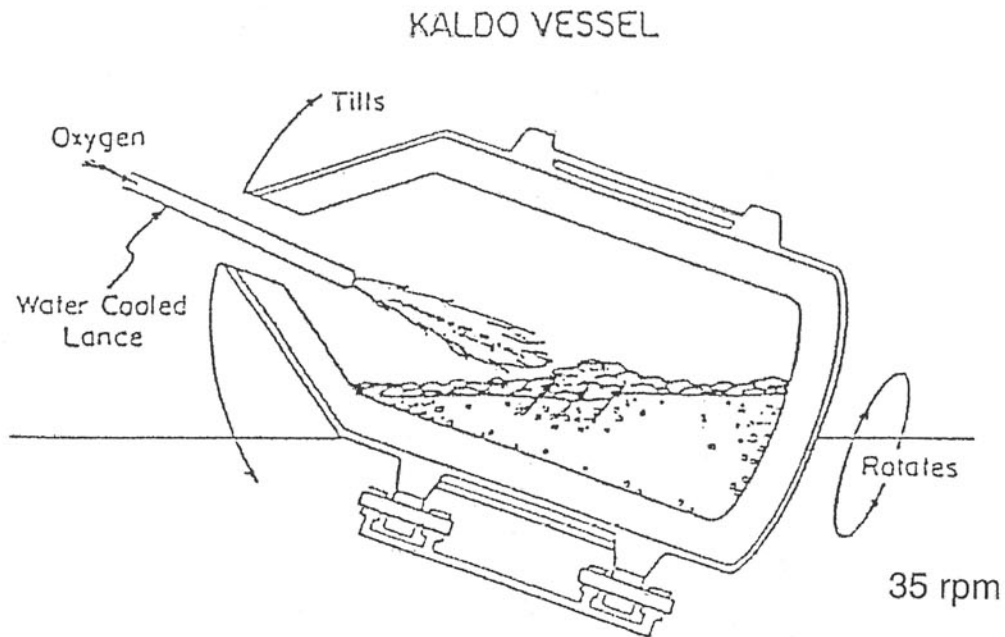
## Schmelzreduktion nach dem Hismelt-Verfahren

(nach Cusack, B.L.; Hardie, G.J.; Burke, P.D.:  
2<sup>nd</sup> Europ. Ironmaking Conf., Glasgow 1991)

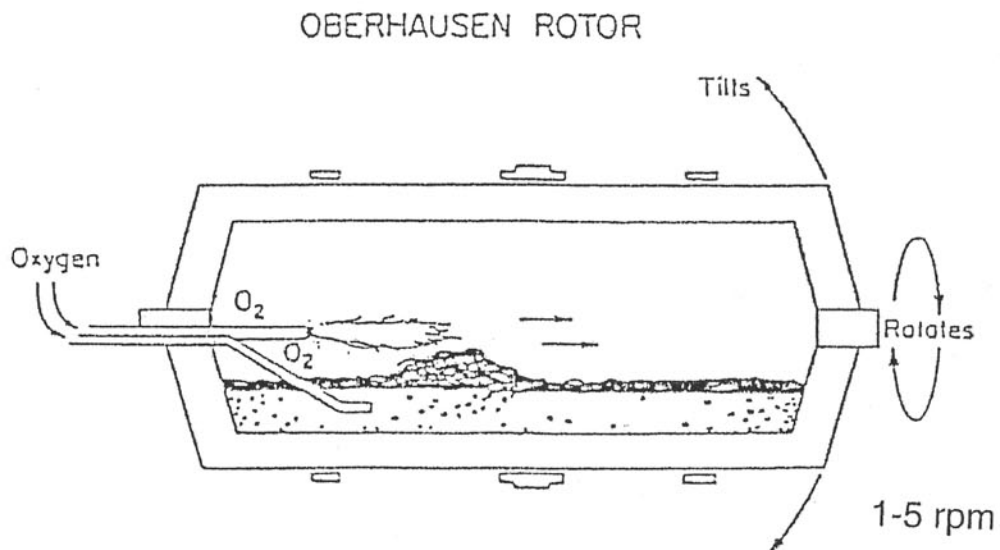


## Schmelzreduktion nach dem Hismelt-Verfahren

(nach Cusack, B.L.; Hardie, G.J.; Burke, P.D.:  
2<sup>nd</sup> Europ. Ironmaking Conf., Glasgow 1991)



Stora Kaldo Process. Oxygen (95 pct purity) is blown at relatively low pressure and at a small angle to the bath surface without impinging upon the molten metal in the bath contained in an inclined rotating vessel.



Rotor Process. High-purity oxygen is injected below the molten steel surface and low-purity oxygen into the space above the bath, by separate lances. The vessel rotates about its longitudinal axis at slow speed during refining.

### **Rotierende Konverter**

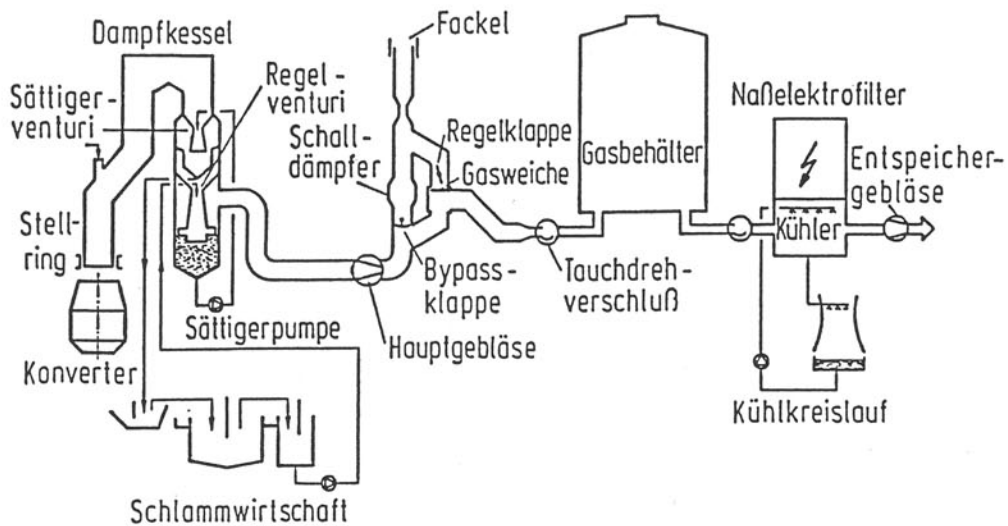
(Pehlke, R. D.: Met. Trans. Aime 11B (1980) P. 539/562)

*Rotating Converter Furnaces*

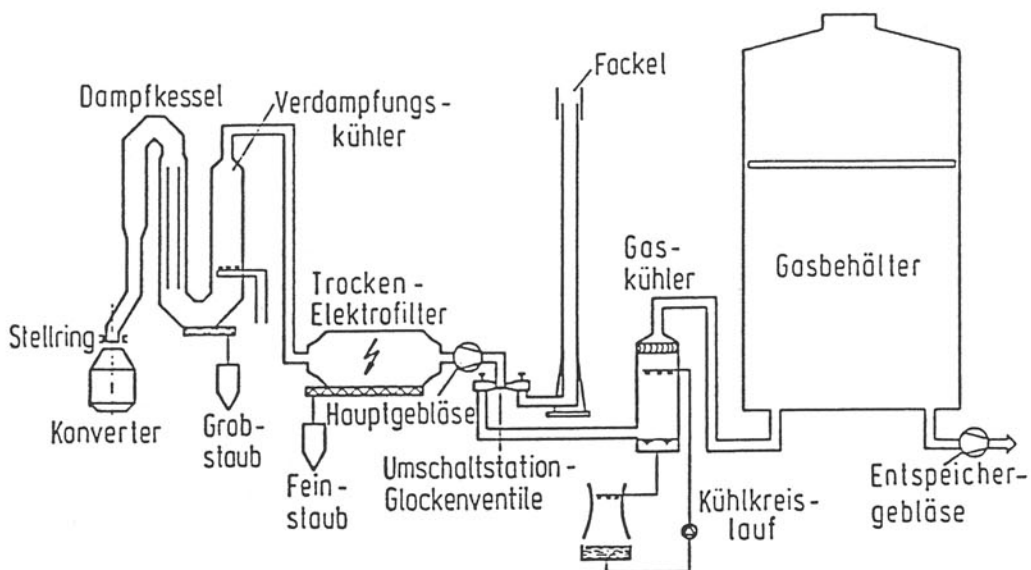


**Bild 13**

- Installation eines Stellrings zwischen Konvertermündung und Abgaskanal
- Errichtung eines Groß-Gasometers
- CO-Sammlung mit rd. 75 % Effizienz und Energieverwertung dieses Starkgases in anderen Prozessen z.B. durch Verbrennen in Warmöfen der Walzwerke



a) Naßentstaubung und Gasgewinnung



b) Trockenentstaubung und Gewinnung von Konvertergas

## Anlagenvarianten zur Entstaubung und Gewinnung von Konvertergas

(nach Aichinger, H.M.: Stahl u. Eisen 108(1988), Nr.13, S.645/54)